

Resíduos de agrotóxicos em leites pasteurizados orgânicos e convencionais

Pesticide residues in organic and conventional pasteurized milks

Vanusa Granella^{1*}; Cristiane Grigoletto Ventorini²; Giane Magrini Pigatto³; José Laerte Nörnberg⁴; Ijoni Hilda Costabeber⁴

Resumo

A produção de leite orgânico vem ganhando destaque como resposta à demanda global do mercado por produtos ecológicos. São escassos os dados sobre este produto no Brasil. O objetivo do estudo foi verificar a contaminação por resíduos químicos de leites pasteurizados orgânicos e convencionais comercializados em três Estados brasileiros. Foram analisadas cinco marcas de leite pasteurizado orgânico certificadas e cinco marcas de leite pasteurizado convencional. As amostras foram submetidas à determinação de 88 compostos (79 agrotóxicos e 9 medicamentos veterinários). Para a extração dos analitos aplicou-se o método QuEChERS modificado. Para identificação e quantificação dos resíduos utilizou-se Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas em Série (LC-MS/MS). Os resultados mostraram que tanto o leite orgânico quanto o convencional apresentaram apenas contaminação por agrotóxicos. Das 56 amostras obtidas, cinco (8,9%) continham resíduos de agrotóxicos, sendo que destas, três eram amostras de leite orgânico (duas foram positivas para clomazone e uma para clorpirifós). Nas duas amostras positivas do leite convencional, em uma detectou-se monocrotofós e em outra clorpirifós. Embora tenha havido baixa frequência de amostras positivas e três dos agrotóxicos detectados estavam abaixo dos limites de quantificação, os dados encontrados preocupam, pois o monocrotofós teve seu uso proibido no Brasil e o clorpirifós apresentou concentrações acima do limite estabelecido pela legislação vigente, indicando irregularidades. Esses resultados reafirmam a importância dos programas de monitoramento de agrotóxicos e contaminantes químicos no leite, visto que o leite é um dos alimentos de origem animal mais consumidos no país. Também demonstram que a produção orgânica de leite não está em conformidade com a legislação vigente.

Palavras-chave: Leite, leite orgânico, qualidade de leite, manejo orgânico, limite máximo de resíduo, método QuEChERS

Abstract

The production of organic milk has been gaining attention due to global market demand for ecological products. However, data about this product are still very limited in Brazil. The aim of this study was to investigate the chemical residue contamination of organic and conventional pasteurized milk sold in three Brazilian states. Five certified brands of pasteurized organic milk and five conventional milk brands were analyzed. The samples were subjected to the determination of 88 compounds (79 pesticides and 9 veterinary drugs). For the extraction of the analytes we applied the modified QuEChERS method and for the identification and quantification of the residue we used Liquid Chromatography Coupled

¹ Discente de Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Santa Maria, RS. E-mail: vanupop@bol.com.br

² Discente de Graduação do Curso de Farmácia, UFSM, Santa Maria, RS. E-mail: crisventorini@hotmail.com

³ Discente de Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, UFSM, Santa Maria, RS. E-mail: gipigatto@yahoo.com.br

⁴ Profs. Drs. do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, UFSM, Santa Maria, RS. E-mail: jlnornberg@yahoo.com.br; ijonicostabeber@gmail.com

* Autor para correspondência

to Mass Spectrometry in Series (LC-MS/MS). Results showed that both organic and conventional milk presented only pesticides contamination. Of the 56 samples, five (8.9%) contained pesticides residues. Three of them being samples of organic milk; two of which, were positive for clomazone and one for chlorpyrifos. In the conventional milk positive samples, one showed monocrotophos the other presented chlorpyrifos. Although there was a low frequency of positive samples and three of the pesticides detected were below the limit of quantification, there is concern regarding these results since the use of monocrotophos has been prohibited in Brazil, and chlorpyrifos showed concentrations above the maximum limit residue, indicating irregularities. Our results reaffirm the importance of monitoring pesticide programs and chemical contaminants in milk, since milk is one of the most consumed animal food in the country. Moreover, our findings showed that the organic milk production is not in compliance with current legislation.

Key words: Milk, organic milk, milk quality, organic management, maximum residue limit, QuEChERS method

Introdução

O leite é considerado uma das mais completas fontes de nutrientes, sendo o alimento de origem animal mais consumido pela população brasileira, além de ter importante papel na alimentação de grupos populacionais mais susceptíveis, como crianças e idosos (ANVISA, 2009). Desta forma, é crescente a demanda por leite e derivados lácteos com qualidade e inocuidade, sendo a produção orgânica uma alternativa com fortes indicativos para uma alimentação mais saudável.

Os agrotóxicos são usados no controle químico de pragas, levando a redução do índice de doenças para seres humanos e animais e incrementando a produção agrícola. No entanto, muitos destes agentes químicos podem permanecer ativos no meio ambiente por longos períodos, afetando os ecossistemas. Dos compostos usados em grande escala, encontram-se, inicialmente, os organoclorados, seguidos dos organofosforados, carbamatos, piretróides e toda uma série de derivados de triazinas, dentre outros (LARA; BATISTA, 1992).

Apesar dos benefícios econômicos, a intensa utilização de agrotóxicos, como se tem registrado principalmente em países em desenvolvimento, como no Brasil, pode oferecer risco à saúde humana. Isso se deve ao mau uso dos agrotóxicos em decorrência da sua aplicação inadequada, do uso sem controle, da não observação de carências (intervalo de segurança entre a aplicação e a

colheita dos alimentos) e uso de ingredientes ativos não autorizados para as culturas. Esse fato tem contribuído para o crescimento do mercado de alimentos orgânicos. Entre as principais motivações dos consumidores de produtos orgânicos, está a preocupação com a saúde e com o meio ambiente, pois eles acreditam estar adquirindo um produto isento de ou com baixa contaminação química. Conforme Kouba (2003), a princípio o manejo orgânico resulta em produto seguro, puro e livre de contaminantes químicos.

A produção leiteira orgânica difere da convencional, consideravelmente, na produção de alimentos para os animais, no regime alimentar, no tratamento com antibióticos e quimioterápicos e no manejo dos animais (FALL et al., 2008). No Brasil, a Lei nº 10.831 sobre agricultura orgânica, considera leite orgânico aquele produzido em um sistema que busca otimizar o uso de recursos naturais e socioeconômicos disponíveis, sem o emprego de agrotóxicos, antibióticos ou outros insumos sintéticos e de organismos geneticamente modificados, de modo que sejam ofertados produtos saudáveis, isentos de contaminantes intencionais e se promova a proteção do meio ambiente (BRASIL, 2003).

Sabe-se de vários riscos químicos associados ao leite e seus derivados. Beltrame e Machinski Junior (2005) relataram que alguns contaminantes comumente encontrados no leite são: aflatoxina M₁, metais tóxicos, bifenilos policlorados (PCBs),

medicamentos de uso veterinário, resíduos de agrotóxicos e resíduos de material de limpeza. Segundo Kampire et al. (2011), o leite é um líquido ideal para dissolver contaminantes ambientais, como os agrotóxicos, pois a maioria é lipossolúvel.

A contaminação do leite por agrotóxicos ou outros grupos de contaminantes pode ocorrer de diferentes maneiras: a) a partir do consumo de resíduos presentes na dieta dos animais ou do contato destes com o solo, água e ar contaminados (DAGNAC et al., 2009); b) pelo uso de domissanitários nos currais e estabelecimentos de produção leiteira e c) pelo uso de produtos veterinários no gado leiteiro (KAN; MEIJER, 2007; KAN, 2009).

Uma vez que os agrotóxicos são excretados pelo leite, acabam chegando até o homem por meio do consumo do leite e dos produtos lácteos. Os agrotóxicos têm sido associados a severos problemas de saúde. Além de efeitos agudos, estes melhor descritos, tendo em vista o processo de intoxicação mais imediato, muitos danos crônicos vêm sendo relatados, dentre os quais se destacam problemas respiratórios, disfunção hepática, manifestações psiquiátricas, mudanças citogenéticas, desregulação endócrina, neurotoxicidade, efeitos na reprodução humana e no sistema imunológico, entre outros (AMR, 1999; BILA; DEZOTTI, 2007; FARIA et al., 2005; LEE et al., 2004; MEYER et al., 2003; NERO et al., 2007). Portanto, a ocorrência de resíduos de agrotóxicos em leite pode ser considerada um problema de saúde pública. Desta forma, é relevante que se faça o monitoramento em amostras de leite pasteurizado obtidas no comércio que refletirão as concentrações dos contaminantes presentes no alimento consumido. A literatura é rica em trabalhos que avaliam a qualidade do leite convencional pasteurizado, mas são poucos os dados sobre o leite

orgânico produzido e comercializado no Brasil. Nesse sentido, este estudo teve como objetivo avaliar a presença de agrotóxicos e medicamentos veterinários em leites pasteurizados orgânicos e convencionais comercializados em três Estados brasileiros.

Material e Métodos

Coleta de amostras

Cinco marcas de leite pasteurizado integral de produção orgânica certificada e cinco marcas de leite pasteurizado integral convencional, foram coletadas entre maio de 2011 e março de 2012, com intervalo de dois meses. Para cada marca de leite orgânico (LO) foi coletada uma marca de leite convencional (LC) na mesma cidade. Duas marcas (LO1 e LC1) foram obtidas em um município do estado do Rio Grande do Sul (n=10), seis marcas (LO2, LO3, LO4 e LC2, LC3, LC4) de dois municípios do estado de São Paulo (n=34) e duas marcas (LO5 e LC5) do Distrito Federal (n=12), conforme Tabela 1. Totalizando 56 amostras, 29 de leite pasteurizado integral orgânico e 27 de leite pasteurizado integral convencional. As amostras, em suas embalagens originais, foram transportadas em caixas isotérmicas com gelo reciclável em proporção suficiente para manter a refrigeração (entre 4 a 7°C) na temperatura recomendada para conservação do leite pasteurizado durante sua comercialização. No momento da chegada das mesmas na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), após homogeneização, uma alíquota de 50 mL de cada amostra foi colocada em frascos identificados e encaminhados ao Laboratório de Análises de Resíduos de Agrotóxicos (LARP) da UFSM para as análises de interesse. As alíquotas eram então congeladas a -20 °C até o momento da análise.

Tabela 1. Cronograma da coleta de amostras: Rio Grande do Sul (LO1 e LC1), São Paulo (LO2, LO3, LO4 e LC2, LC3, LC4) e Distrito Federal (LO5 e LC5).

Coletas	Origem das amostras									
	RS		SP					DF		
	LO1	LC1	LO2	LO3	LO4	LC2	LC3	LC4	LO5	LC5
Mai/11	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Jul/11	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Set/11	1	1	1	1	1	1	1	-	1	1
Nov/11	1	1	1	1	1	-	1	1	1	1
Jan/12	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Mar/12	-	-	1	1	1	1	1	1	1	1
Total amostras	5*	5*	6	6	6	5*	6	5*	6	6

Obs: * Não foi possível realizar a coleta de algumas amostras, pois estavam em falta no mercado nos meses previstos para realização das coletas.

Fonte: Elaboração dos autores.

Análise de resíduos

Foram determinados 88 compostos, sendo 79 agrotóxicos (principais grupos químicos avaliados: organofosforados, carbamatos, piretróides, triazinas, entre outros) e 9 medicamentos veterinários (antibióticos). Todos os padrões utilizados foram adquiridos de Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg (Alemanha).

Para a extração dos compostos e purificação do extrato, aplicou-se o método QuEChERS modificado e para a identificação e quantificação dos resíduos utilizou-se a Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massa em Série (LC-MS/MS), conforme Prestes (2011).

Preparo das amostras: Extração e Clean up

Transferiu-se 10 mL de amostra, previamente homogênea, para tubos de polipropileno com tampa rosqueada (capacidade 50 mL). Adicionou-se 10 mL de acetonitrila contendo 1% (v/v) de ácido acético e agitou-se manualmente, de forma vigorosa, por cerca de 1 minuto. Em seguida, acrescentou-se 4 g de sulfato de magnésio anidro e 1,7 g de acetato de sódio anidro, repetindo-se a agitação e após centrifugou-se a 3500 rpm por 8 minutos. Na sequência, transferiu-se 4 mL de extrato para outro

tubo de polipropileno (capacidade 15 mL) contendo 600 mg de sulfato de magnésio anidro e 500 mg de sorvente C_{18} , sendo repetidos os procedimentos de agitação e centrifugação. O extrato foi transferido para *vial* com capacidade para ± 2 mL, sendo em seguida analisado por LC-MS/MS.

Análise cromatográfica

Para determinação dos analitos foi utilizado um sistema de cromatografia líquida acoplada a um espectrômetro de massas que consta de: um cromatógrafo a líquido Varian 320-MS acoplado com espectrômetro de massas do tipo Triplo Quadrupolo operando no modo MS/MS. A separação dos compostos foi realizada em uma coluna analítica Pursuit XRS C_{18} (100 x 2 mm d.i., 2,4 μ m). A fase móvel era constituída de uma solução de formiato de amônio 5 mmol L⁻¹ (A) e metanol (B), usando uma vazão de 0,15 mL min⁻¹.

Foi utilizado um gradiente de eluição das duas fases móveis de 75% (A) e 25% (B) de 0 a 2 min; alterando até 5% (A) e 95% (B) em 15 min (permanecendo até 20 min); alterando até atingir 75% (A) e 25% (B) em 25 min (permanecendo até 30 min). O volume de extrato injetado foi de 3 μ L. O tempo total de análise foi de 30 minutos.

O método foi previamente validado, obtendo-se resultados satisfatórios para todos os parâmetros testados (seletividade, linearidade, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), exatidão (recuperação) e precisão (RSD %)). Todos os compostos apresentaram percentuais de recuperação entre 70 e 120% e $RSD \leq 20\%$. O método apresentou limite de detecção de $2 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que o limite de quantificação foi de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ com exceção de 10 dos 79 agrotóxicos e 1 das 9 drogas veterinárias que apresentaram LOD de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e LOQ de $20 \mu\text{g L}^{-1}$.

Resultados e Discussão

Na Tabela 2 encontram-se o número de amostras positivas para presença de resíduos de agrotóxicos

e os níveis desses resíduos nas amostras de leites pasteurizados orgânicos e convencionais avaliadas neste estudo. Verificou-se que, das 56 amostras analisadas, cinco (8,9%) foram positivas para pelo menos um agrotóxico. Cabe ressaltar que em nenhuma das amostras foram detectados medicamentos veterinários. Quanto aos compostos encontrados, ainda que em concentração menor que o LOQ ($20 \mu\text{g L}^{-1}$), duas amostras de leite orgânico apresentaram o clomazone, do grupo químico isoxazolidinona, pertencente à classe dos herbicidas, o qual pode ser empregado em culturas como milho, soja e arroz. Até o momento não foi estabelecido limite máximo de resíduo (LMR) para este composto no leite na legislação brasileira e *Codex Alimentarius*.

Tabela 2. Resíduos de agrotóxicos ($\mu\text{g L}^{-1}$) em leites pasteurizados integrais orgânicos (LO) e leites pasteurizados integrais convencionais (LC).

Mês/ano	Nº de amostras analisadas		Nº de amostras com Agrotóxicos		Composto	Nível de Resíduo $\mu\text{g L}^{-1}$
	LO	LC	LO	LC		
Maio/2011	05	05	02		Clomazone	<LOQ
	-	-	-	01	Monocrotofós	<LOQ
Julho/2011	05	05	0	0	-	<LOD
Setembro/2011	05	04	0	0	-	<LOD
Novembro/2011	05	04	0	0	-	<LOD
Janeiro/2012	05	05	01		Clorpirifós, etil	12
	-	-	-	01	Clorpirifós, etil	14
Março/2012	04	04	0	0	-	<LOD

<LOQ: concentração abaixo do limite de quantificação do método;

<LOD: concentração abaixo do limite de detecção para todos os compostos analisados.

Fonte: Elaboração dos autores.

Uma das amostras de leite convencional analisada foi positiva para monocrotofós (LOQ de $10 \mu\text{g L}^{-1}$), composto pertencente ao grupo químico dos organofosforados. Mesmo que não tenha sido possível quantificá-lo, a sua presença no leite é preocupante, pois é um composto que apresenta elevada toxicidade aguda e neurotoxicidade. Devido a este fato, seu uso está proibido no Brasil desde 2006 pela ANVISA (2006). Sabe-se que, após a

proibição dos organoclorados, os organofosforados passaram a ser os agrotóxicos mais utilizados no mundo (ARAÚJO et al., 2007). Embora sejam menos persistentes no ambiente, possuem efeito tóxico mais agudo para seres humanos e outros mamíferos (GALLI et al., 2006; RODRIGUES et al., 2011).

Outro agrotóxico detectado foi o clorpirifós, também do grupo dos organofosforados. Esse

composto foi encontrado em uma amostra de leite orgânico e uma amostra de leite convencional, ambos com níveis acima do limite de referência ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) estabelecido pelo Plano Nacional de Controle de Resíduos Biológicos (PNCRB) para produtos de origem animal (BRASIL, 2012), mas abaixo do LMR definido pelo *Codex Alimentarius* ($20 \mu\text{g L}^{-1}$). O clorpirifós é um inseticida de amplo espectro e, por isso, um dos ingredientes ativos amplamente empregados no controle de pragas com usos na área vegetal (pastagens e culturas como o milho, a soja, o sorgo e o trigo) e produtos formulados na área animal (26 ectoparasitas). Devido a isto e segundo levantamento realizado por Bastos et al. (2011), foi identificado entre os compostos que possuem maior chance de contaminar o leite. Por sua natureza não polar, a molécula de clorpirifós possui baixa solubilidade em água ($\leq 2 \text{ mg L}^{-1}$), passando facilmente, a partir de partições aquosas, para as fases orgânicas no ambiente; portanto, o risco de exposição humana é alto (RACKE, 1993). Segundo a classificação toxicológica dos inseticidas pelo Ministério da Saúde (ANVISA, 2012) é altamente tóxico (classe II).

Outros estudos já demonstraram a presença de organofosforados em leite. Nero et al. (2007) encontraram alta percentagem de contaminação em amostras coletadas em quatro regiões do Brasil, sobretudo as pertencentes a região de Botucatu (SP). Campos (2004), também em Botucatu (SP), avaliou resíduos de organofosforados em leite orgânico e convencional e detectou resultados positivos, sendo que o leite orgânico apresentou maior número de amostras positivas. Fagnani et al. (2011) estudaram a contaminação do leite no agreste Pernambucano e as amostras analisadas apresentaram elevada incidência de organofosforados e carbamatos. Na Itália Pagliuca et al. (2006) determinaram resíduos de organofosforados em leite cru, sendo que o clorpirifós e acefato foram os compostos encontrados com maior frequência.

Segundo Deiana e Fatichenti (1992), a presença e persistência dos resíduos de organofosforados no

leite se devem à capacidade destes compostos de estabelecer ligações covalentes com as proteínas do leite (caseína) e também ao fato de que os tratamentos térmicos aplicados no leite como a pasteurização, por exemplo, não promovem redução significativa no teor de resíduos de organofosforados. Ainda a natureza lipofílica dos organofosforados favorece seu acúmulo na fração de gordura do leite (GALLI et al., 2006; JUHLER, 1997).

A presença de resíduos de agrotóxicos em amostras de leite orgânico analisadas neste estudo, sinaliza problemas no sistema de produção, apontando à necessidade de avaliar as possíveis causas dessa contaminação, assim como a importância do contínuo monitoramento deste tipo de leite, que deve ser isento de resíduos químicos nocivos ao homem.

Na tentativa de buscar a causa da contaminação encontrada, deve-se levar em conta que um dos principais fatores que dificultam a produção animal orgânica no Brasil está intimamente relacionado com a alimentação dos animais, pois independente da espécie, o trato deve ser total ou em sua maioria de procedência orgânica ou de empresas que garantam essa qualidade através de um certificado, emitido por entidades certificadoras ou processos de certificação (SIGNOR; ZIBETTI; FEIDEN, 2011). Sabe-se que a maioria dos produtores, inclusive os produtores cujas amostras foram analisadas no presente trabalho, não são autosuficientes na produção de alimentos orgânicos para alimentação dos animais. Além disso, deve-se considerar as informações contidas na Instrução Normativa 46 (BRASIL, 2011) de que são permitidos alimentos não-orgânicos, na proporção da ingestão diária de até 15% com base na matéria seca para animais ruminantes, pode-se presumir que esses alimentos possam ser os responsáveis pela contaminação presente nas amostras analisadas neste estudo.

Cabe ressaltar que os compostos clomazone e clorpirifós encontrados nas amostras de leite orgânicos são empregados em culturas usualmente

utilizadas na alimentação dos animais. Estas culturas fazem parte dos alimentos não-orgânicos (milho, soja, farelo de soja, farelo de trigo, sorgo) normalmente adquiridos de fornecedores externos pelos produtores orgânicos.

Baseando-se nas afirmações de Tsiplakou et al. (2010) de que a presença de resíduos de agrotóxicos na alimentação animal é a principal fonte de contaminação por pesticidas nos produtos lácteos e o melhor caminho para controlar a contaminação do leite por resíduos de agrotóxicos é evitando a contaminação dos alimentos para consumo animal, sugere-se a realização de análises dos complementos (não-orgânicos) utilizados para alimentação animal nestas propriedades, com o objetivo de rastrear o fornecedor responsável pelos produtos contaminados.

Em pesquisas realizadas em outros países, amostras de leite orgânico foram avaliadas, apenas para contaminantes persistentes como os bifenilos policlorados (PCBs) e pesticidas organoclorados, por serem poluentes ambientais podem estar presentes em ambos os sistemas de produção, orgânico e convencional (GHIDINI et al., 2005; GUTIÉRREZ et al., 2012; LUZARDO et al., 2012). Na literatura foi encontrado apenas um estudo referente à avaliação de resíduos de agrotóxicos em leite orgânico. Para Campos (2004) uma das justificativas considerada válida para a alta contaminação do leite orgânico por organofosforados, foi o fato de que o leite orgânico, por ser proveniente de um único rebanho, não tem efeito de diluição, como acontece nas amostras de leite obtidas pelo sistema convencional. Os leites orgânicos avaliados neste estudo foram oriundos de pequenos laticínios, característica de produção do leite orgânico no Brasil.

Conclusões

O presente estudo mostrou que amostras de leite orgânico e convencional estão contaminadas com agrotóxicos. Os resultados sugerem que as boas práticas agrícolas (BPA) não estão sendo respeitadas,

além de servirem de alerta para as certificadoras e serviços de inspeção governamentais, tornando-se necessário rever os sistemas de produção orgânicos de leite. O presente trabalho indica a necessidade de aprimorar um programa de monitoramento do leite para consumo humano a fim de melhorar a segurança alimentar, principalmente para leite orgânico que é uma atividade relativamente nova no país e com grande capacidade de expansão.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq – processo 559358/2010-5) pelo aporte financeiro para realização da pesquisa.

Referências

- AMR, M. M. Pesticides monitoring and its health problems in Egypt, a Third World country. *Toxicology Letters*, Amsterdam, v. 107, n. 1-3, p. 1-13, 1999.
- ANVISA. Resolução – RDC nº 215 de 14 de dezembro de 2006. *Diário Oficial [da] União*, n. 240, 15 dez. 2006. Seção 1. p. 127.
- _____. Monografias de agrotóxicos. 2012. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/index.htm>> Acesso em: 20 ago. 2012.
- _____. Programa de análise de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos de origem animal – PAMVet – Relatório 2006/2007 (5º e 6º anos de atividades). Brasília, DF, 2009. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/anvisa+portal/anvisa/inicio/alimentos/assuntos+de+interesse/monitoramento+e+pesquisa/2408e3804fddb924be6fffacfa6b37f1>>. Acesso em: 10 dez. 2012.
- ARAÚJO, A. J.; LIMA, J. de S.; MOREIRA, J. C.; JACOB, do S.; SOARES, M. de O.; MONTEIRO, M. C. M.; AMARAL, A. do M.; KUBOTA, A.; MEYER, A.; COSENZA, C. A. N.; NEVES, das c.; MARKOWITZ, S. Exposição múltipla a agrotóxicos e efeitos à saúde: estudo transversal em amostra de 102 trabalhadores rurais, Nova Friburgo, RJ. *Ciência e Saúde Coletiva*, Rio de Janeiro, v. 12, n. 1, p. 115-130, 2007.
- BASTOS, L. H. P.; CARDOSO, M. H. W. M.; NÓBREGA, A. W.; JACOB, S. do C. Possíveis fontes de contaminação do alimento leite, por agrotóxicos, e

- estudos de monitoramento de seus resíduos: uma revisão nacional. *Caderno Saúde Coletiva*, Rio de Janeiro, v. 19, n. 1, p. 51-60, 2011.
- BELTRAME, M. A.; MACHINSKI JUNIOR, M. Principais riscos químicos no leite: um problema de saúde pública. *Ciência Saúde Unipar*, Umuarama, v. 9, n. 2, p. 141-145, 2005.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 651-66, 2007.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Lei 10.831, de 23 de dezembro de 2003. Dispõem sobre a agricultura orgânica e dá outras providências. *Diário Oficial [da] União*, Brasília, DF, 24 dez. 2003, Seção 1, p. 8-9.
- _____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 46, de 6 de Outubro de 2011. Regulamento técnico para os sistemas orgânicos de produção animal e vegetal. *Diário Oficial [da] União*, Brasília, DF, 7 out. 2011, Seção 1, p. 4-11.
- _____. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 11, de 22 de maio de 2012. Subprograma de monitoramento de resíduos e contaminantes em leite. *Diário Oficial [da] União*, Brasília, DF, 25 maio 2012, Seção 1, p. 4-8.
- CAMPOS, E. P. C. *Qualidade microbiológica, físico-química e pesquisa de resíduos de antibióticos e pesticidas no leite bovino produzido pelo sistema convencional e pelo sistema orgânico*. 2004. Dissertação (Mestrado em Medicina Veterinária, área de Vigilância Sanitária) – Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia. Universidade Estadual Paulista, Botucatu.
- DAGNAC, T.; GARCIA-CHAO, M.; PULLEIRO, P.; GARCIA-JARES, C.; LLOMPART, M. Dispersive solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the multi-residue analysis of pesticides in raw bovine milk. *Journal of Chromatography A*, New York, v. 1216, n. 18, p. 3702-3709, 2009.
- DEIANA, P.; FATICHENTI, F. Pesticide residues in milk processing. *Italian Journal of Food Science*, Pinerolo, n. 4, p. 229-245, 1992.
- FAGNANI, R.; BATIAGLINI, A. P. P.; TAMANINI, R.; SEIXAS, F. N.; BELOTI, V. Análise de risco de praguicidas em leite cru e caracterização do uso em propriedades leiteiras. *Rev. Inst. Lactc. Cândido Tostes*, Juiz de Fora, v. 66, n. 383, p. 20-26, 2011.
- FALL, N.; EMANUELSON, U.; MARTINSSON K.; JONSSON, S. Udder health at a Swedish research farm with both organic and conventional dairy cow management. *Preventive Veterinary Medicine*, Amsterdam, v. 83, n. 2, p.186-195, 2008.
- FARIA, N. M. X.; FACCHINI, L. A.; FASSA, A. G.; TOMASI, E. Pesticides and respiratory symptoms among farmers. *Revista Saúde Pública*, São Paulo, v. 39, n. 6, p. 973-81, 2005.
- GALLI, A.; DE SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. *Química Nova*, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 105-112, 2006.
- GHIDINI, S.; ZANARDI, E.; BATTAGLIA, A.; VARISCO, G.; FERRETTI, E.; CAMPANINI, G.; CHIZZOLINI, R. Comparison of contaminant and residue levels in organic and conventional milk and meat products from Northern Italy. *Food Additives and Contaminants*, London, v. 22, n. 1, p. 9-14, 2005.
- GUTIÉRREZ, R.; RUÍZ, J. L.; ORTIZ, R.; VEGA, S.; SCHETTINO, B.; YAMAZAKI, A.; RAMÍREZ, M. L. Organochlorine pesticide residues in bovine milk from organic farms in Chiapas, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, New York, v. 89, n. 4, p. 882-887, 2012.
- JUHLER, R. K. Optimized method for the determination of organophosphorus pesticides in meat and fatty matrices. *Journal of Chromatography A*, New York, v. 786, n. 2, p. 145-153, 1997.
- KAMPIRE, E.; KIREMIRE, B. T.; NYANZI, S. A.; KISHIMBA, M. Organochlorine pesticide in fresh and pasteurized cow's milk from Kampala markets. *Chemosphere*, Oxford, v. 84, n. 7, p. 923-927, 2011.
- KAN, A. C. Transfer of toxic substances from feed to food. *Revista Brasileira de Zootecnia*, Viçosa, v. 38, p. 423-431, 2009. Especial.
- KAN, A. C.; MEIJER, I. A. G. The risk contamination of food with toxic substances present in animal feed. *Animal Feed Science and Technology*, Amsterdam, v. 133, n. 1-2, p. 84-108, 2007.
- KOUBA, M. Quality of organic animal products. *Livestock Production Science*, Oxford, v. 80, n. 1-2, p. 33-40, 2003.
- LARA, W. H.; BATISTA, G. C. Pesticidas. *Química Nova*, São Paulo, v. 15, n. 2, p. 161-166, 1992.
- LEE, W. J.; HOPPIN, J. A.; BLAIR, A.; LUDIN, J. H.; DOSEMECI, M.; SANDLER, D. P. Cancer incidence among pesticide applicators exposed to Alachlor in the Agricultural Health Study. *American Journal of Epidemiology*, Oxford, v. 159, n. 4, p. 373-80, 2004.

- LUZARDO, O. P.; ALMEIDA-GONZÁLEZ, M.; HENRÍQUEZ-HERNÁNDEZ, L. A.; ZUMBADO, M.; ÁLVAREZ-LEÓN, E. E.; BOADA, L. D. Polychlorobiphenyls and organochlorine pesticides in conventional and organic brands of milk: Occurrence and dietary intake in the population of the Canary Islands (Spain). *Chemosphere*, Oxford, v. 88, n. 3, p. 307-315, 2012.
- MEYER, A.; CHRISMAN, J.; MOREIRA, J. C.; KOIFMAN, S. Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, state of Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Research*, New York, v. 93, n. 3, p. 264-271, 2003.
- NERO, L. A.; MATTOS, M. R.; BELOTI, V.; BARROS, M. A. F.; PONTES NETTO, D.; FRANCO, B. D. G. M. Organofosforados e carbamatos no leite produzido no Brasil: ocorrência e ação sobre *Listeria monocytogenes* e *Salmonella spp.* *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 27, n. 1, p. 201-204, 2007.
- PAGLIUCA, G.; SERRAINO, A.; GAZZOTTI, T.; ZIRONI, E.; BORSARI, A.; ROSMINI, R. Organophosphorus pesticides residues in Italian raw milk. *Journal of Dairy Research*, Champaign, v. 73, n. 3, p. 340-344, 2006.
- PRESTES, O. D. *Método rápido para a determinação simultânea de resíduos de agrotóxicos e medicamentos veterinários em alimentos de origem animal por LC-MS/MS*. 2011. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.
- RACKE, K. D. Environmental fate of chlorpyrifos. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, New York, v. 131, p. 1-150, 1993.
- RODRIGUES, F. M.; MESQUITA, P. R. R.; OLIVEIRA, L. S.; OLIVEIRA, F. S.; MENEZES FILHO, A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Development of a headspace solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry method for determination of organophosphorus pesticide residues in cow milk. *Microbiological Journal*, Jena, v. 98, n. 1, p. 56-61, 2011.
- SIGNOR, A. A.; ZIBETTI, A. P.; FEIDEN, A. *Produção orgânica animal*. Toledo: GFM Gráfica & Editora, 2011. 138 p.
- TSIPLAKOU, E.; ANAGNOSTOPOULOS, C. J.; LIAPIS, K.; HAROUTOUNIAN, S. A.; ZERVAS, G. Pesticides residues in milks and feedstuff of farm animals drawn from Greece. *Chemosphere*, Oxford, v. 80, n. 5, p. 504-512, 2010.

